

Бородин К. И., Волков В. А.
bkimm@mail.ru

ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ СПЛАВА ЗАМЕЩЕНИЯ И ЧИСТОГО КРИСТАЛЛА

Аннотация. В статическом приближении рассчитаны взаимные растворимости всех компонент для сплава замещения и чистого кристалла. Установлены их концентрационные и температурные зависимости. Найдены зависимости растворимостей всех компонент от параметра дальнего порядка. Показано, что растворимости подчиняются закону Аррениуса.

Ключевые слова: взаимная растворимость, энергия растворения, сплавы замещения.

Abstract. The mutual solubilities of all components for the substitution alloy and pure crystal are calculated in the static approximation. Their concentration and temperature dependences are established. The dependences of the solubility of all components on the long-range parameter are found. It is shown that solubility obey the law of Arrhenius.

Keywords: mutual solubility, energy of solution, substitution alloys.

Введение

Если два кристалла, имеющих разный химический состав, привести в тесный контакт друг с другом, то вследствие процессов взаимной диффузии часть атомов из одного образца начнет переходить в другой; при этом каждый из них будет играть роль как донора, так и растворителя. В результате в равновесии возникает новая система твердых растворов, каждый из которых будет содержать «чужие» атомы. Их равновесная концентрация (при данной температуре) определит взаимную растворимость в системе. Исследование взаимной растворимости представляет большой практический интерес, так как даже малые примеси другого элемента в каждом образце могут приводить к значительному изменению его физических свойств. Взаимная растворимость обусловлена процессами диффузии. Особую роль для различных практических применений играют процессы диффузии атомов внедрения [1]. Именно они определяют протекание многих превращений, происходящих в сталях и других сплавах при их термической обработке. Велика роль диффузии в процессах разупрочнения жаропрочных сплавов. Замедление таких процессов при высоких температурах является важнейшей технологической задачей при получении жаропрочных сплавов. Диффузия внедренных атомов используется для пропитывания поверхностного слоя сплава веществами, придающими ему твердость,

сопротивляемость окислению, истиранию и т.д. Именно эти процессы ответственны за обогащение поверхностного слоя стальных изделий атомами азота (азотирование), углерода (цементация) и т.п. В результате существенно повышается поверхностная твердость, жаропрочность, износоустойчивость изделий. Изучение диффузионной подвижности и растворимости внедренных атомов необходимо при создании материалов для атомной энергетики. Большое практическое значение имеют процессы проникновения водорода через металлические мембраны и процессы насыщения водородом веществ, которые могут служить хранилищами водорода. Взаимная растворимость бинарных растворов внедрения подробно анализировалась нами в [2]. При этом взаимная растворимость сплавов замещения и влияние дальнего порядка на эти процессы оставались неизученными, хотя, как известно, они могут приводить к существенному изменению физических свойств рассматриваемых систем. Данной работой мы пытаемся устранить этот пробел.

Постановка задачи. Используемая модель и метод её решения

В настоящей работе рассчитана взаимная растворимость бинарного сплава AB и чистого кристалла C . В расчете используется следующая модель: взаимодействие между атомами учитывается только для ближайших соседей, принимается, что оба образца имеют ОЦК-решетку, ближний порядок в системе не учитывается, предполагается возможность развития в каждом из образцов дальнего порядка.

Считая сплав AB первым образцом, а кристалл C – вторым, запишем конфигурационную энергию всей системы:

$$E = E(1) + E(2), \quad (1)$$

где

$$\begin{aligned} E(i) = -\frac{N(i)}{2} \{ & z\nu_{AA}(i)p_A^{(1)}(i)p_A^{(2)}(i) + z\nu_{BB}(i)p_B^{(1)}(i)p_B^{(2)}(i) + \\ & + z\nu_{CC}(i)p_C^{(1)}(i)p_C^{(2)}(i) + z\nu_{AB}(i)(p_A^{(1)}(i)p_B^{(2)}(i) + p_A^{(2)}(i)p_B^{(1)}(i)) \\ & + z\nu_{AC}(i)(p_A^{(1)}(i)p_C^{(2)}(i) + p_A^{(2)}(i)p_C^{(1)}(i)) + z\nu_{BC}(i)(p_B^{(1)}(i)p_C^{(2)}(i) + \\ & + p_B^{(2)}(i)p_C^{(1)}(i)) \}. \end{aligned} \quad (2)$$

В формуле (2) $N(i)$ – полное число атомов в i – ом образце,

$$N(1) = N_A(0) + N_B(0) - N_A - N_B + N_C, \quad (3)$$

$$N(2) = N_C(0) - N_C + N_A + N_B, \quad (4)$$

$N_\alpha(0)$ – полное число атомов сорта α ($\alpha = A, B, C$) в системе; N_α – число растворенных атомов сорта α ; $\nu_{\alpha\beta}(i)$ – взятая со знаком минус энергия взаимодействия ближайших соседей α и β в i –ом образце (взаимодействие учитывается только в первой координационной сфере); $p_\alpha^{(j)}(i)$ – вероятность замещения атома α на узле j –ой подрешетки в i –ом образце (ОЦК – решетка, как обычно, разбивается на две подрешетки: одна из которых образована узлами в вершинах элементарных ячеек, а другая – узлами в их центрах [3]),

$$p_\alpha^{(j)}(i) = 2 \frac{N_\alpha^{(j)}(i)}{N(i)}, \quad (5)$$

$N_\alpha^{(j)}(i)$ – число атомов α на j –ой подрешетке в i –ом образце; z – координационное число.

Термодинамическая вероятность состояния с N_α растворенными атомами равна

$$W = W_1 \cdot W_2, \quad (6)$$

где

$$W_i = \frac{\left[\left(\frac{N(i)}{2}\right)!\right]^2}{N_A^{(1)}(i)!N_B^{(1)}(i)!N_C^{(1)}(i)!N_A^{(2)}(i)!N_B^{(2)}(i)!N_C^{(2)}(i)!}. \quad (7)$$

Свободную энергию F согласно (1) и (6), где $F = E - kT \ln W$, можно представить в виде суммы свободных энергий образцов $F = F(1) + F(2)$.

Согласно работе [4], введем параметры дальнего порядка $\eta(i)$ и $\xi(i)$

$$\eta(i) = p_A^{(1)}(i) - p_A^{(2)}(i), \xi(i) = p_C^{(1)}(i) - p_C^{(2)}(i), \quad (8)$$

и, выражая через них вероятности $p_\alpha^{(j)}(i)$, получим

$$\begin{aligned} p_A^{(1)}(i) &= c_A(i) + \frac{\eta(i)}{2}, & p_A^{(2)}(i) &= c_A(i) - \frac{\eta(i)}{2}, \\ p_B^{(1)}(i) &= c_B(i) - \frac{\eta(i) + \xi(i)}{2}, & p_B^{(2)}(i) &= c_B(i) + \frac{\eta(i) + \xi(i)}{2}, \end{aligned} \quad (9)$$

где $c_\alpha(i)$ – атомная концентрация компоненты α в i –м образце.

$$\begin{aligned} c_A(1) &= \frac{N_A(0) - N_A}{N_A(0) + N_B(0) - N_A - N_B + N_C}, & c_A(2) &= \frac{N_A}{N_C(0) - N_C + N_A + N_B}, \\ c_B(1) &= \frac{N_B(0) - N_B}{N_A(0) + N_B(0) - N_A - N_B + N_C}, & c_B(2) &= \frac{N_B}{N_C(0) - N_C + N_A + N_B}, \\ c_C(1) &= \frac{N_C}{N_A(0) + N_B(0) - N_A - N_B + N_C}, & c_C(2) &= \frac{N_C(0) - N_C}{N_C(0) - N_C + N_A + N_B}. \end{aligned} \quad (10)$$

Выражая $E(i)$ и W через $c_\alpha(i)$, $\eta(i)$ и $\xi(i)$, получим

$$F = \frac{N(1)}{2} f(1) + \frac{N(2)}{2} f(2), \quad (11)$$

где

$$\begin{aligned}
 f(i) = -z \Big\{ & v_{AA}(i) \left(c_A^2(i) - \frac{\eta^2(i)}{4} \right) + v_{BB}(i) \left(c_B^2(i) - \frac{(\eta(i)+\xi(i))^2}{4} \right) + v_{CC}(i) \left(c_C^2(i) - \right. \\
 & \left. - \frac{\xi^2(i)}{4} \right) + 2v_{AB}(i) \left(c_A(i)c_B(i) - \frac{\eta(i)(\eta(i)+\xi(i))}{4} \right) + 2v_{AC}(i) \left(c_A(i)c_C(i) - \right. \\
 & \left. - \frac{\eta(i)\xi(i)}{4} \right) + 2v_{BC}(i) \left(c_B(i)c_C(i) - \frac{\xi(i)(\eta(i)+\xi(i))}{4} \right) \Big\} + kT \Big\{ \left(c_A(i) + \frac{\eta(i)}{2} \right) \ln \left(c_A(i) + \right. \\
 & \left. + \frac{\eta(i)}{2} \right) + \left(c_B(i) - \frac{\eta(i)+\xi(i)}{2} \right) \ln \left(c_B(i) - \frac{\eta(i)+\xi(i)}{2} \right) + \left(c_C(i) + \frac{\xi(i)}{2} \right) \ln \left(c_C(i) + \frac{\xi(i)}{2} \right) + \\
 & + \left(c_A(i) - \frac{\eta(i)}{2} \right) \ln \left(c_A(i) - \frac{\eta(i)}{2} \right) + \left(c_B(i) + \frac{\eta(i)+\xi(i)}{2} \right) \ln \left(c_B(i) + \frac{\eta(i)+\xi(i)}{2} \right) + \\
 & \left. + \left(c_C(i) - \frac{\xi(i)}{2} \right) \ln \left(c_C(i) - \frac{\xi(i)}{2} \right) \right\}. \quad (12)
 \end{aligned}$$

Выберем в качестве термодинамических переменных, описывающих состояние системы, величины $N_\alpha, \eta(i), \xi(i)$. Накладывая на F условия экстремальности по ним, получим следующие уравнения для их определения [5–7]

$$\frac{\partial F}{\partial N_\alpha} = 0, \frac{\partial F}{\partial \eta(i)} = 0, \frac{\partial F}{\partial \xi(i)} = 0. \alpha = (A, B, C); i = (1, 2). \quad (13)$$

Основные результаты

Считая растворимость малой, т. е. полагая $\frac{N_\alpha}{N_{\alpha(0)}} \ll 1$, можем в уравнениях (13) взять для параметров порядка их значения при $N_\alpha = 0$; при этом $\eta(2) = \xi(1) = \xi(2) = 0$, а параметр $\eta(1) = \eta$ находится из уравнения (см. [3])

$$\ln \frac{\left(c_A + \frac{\eta}{2} \right) \left(c_B + \frac{\eta}{2} \right)}{\left(c_A - \frac{\eta}{2} \right) \left(c_B - \frac{\eta}{2} \right)} = \frac{zw\eta}{kT}, \quad (14)$$

где $c_A = \frac{N_A(0)}{N_A(0)+N_B(0)}$, $c_B = \frac{N_B(0)}{N_A(0)+N_B(0)}$, а w — энергия упорядочения

$$w = 2v_{AB}(1) - v_{AA}(1) - v_{BB}(1). \quad (15)$$

В этом случае для растворимости $R_C(A), R_C(B)$ атомов A и B во втором образце и $R_{AB}(C)$ — растворимости атомов C в первом образце получим

$$R_C(A) = \frac{N_A}{N_C(0)} = \frac{1}{e} \varphi(\eta) \sqrt{c_A^2 - \frac{\eta^2}{4}} \cdot e^{-\frac{zE(A)}{kT}}, \quad (16)$$

$$R_C(B) = \frac{N_B}{N_C(0)} = \frac{1}{e} \varphi(\eta) \sqrt{c_B^2 - \frac{\eta^2}{4}} \cdot e^{-\frac{zE(B)}{kT}}, \quad (17)$$

$$R_{AB}(C) = \frac{N_C}{N_A(0)+N_B(0)} = \frac{1}{e} \varphi(\eta) \left(\left(c_A^2 - \frac{\eta^2}{4} \right)^{c_A} + \left(c_B^2 - \frac{\eta^2}{4} \right)^{c_B} \right) \cdot e^{-\frac{zE(C)}{kT}}. \quad (18)$$

В формулах (16) – (18) $\varphi(\eta)$ есть функция параметра η

$$\varphi(\eta) = \left[\frac{(c_A + \frac{\eta}{2})(c_B + \frac{\eta}{2})}{(c_A - \frac{\eta}{2})(c_B - \frac{\eta}{2})} \right]^2, \quad (19)$$

$E(x)$ – энергия растворимости атома сорта x . В нашем случае эти энергии равны

$$E(A) = -v_{AA}(1)c_A \left(c_B - \frac{c_A}{2} \right) - \frac{v_{BB}(1)}{2} c_B^2 - v_{AB}(1)c_B^2 - \frac{w}{8} \eta^2 - \frac{v_{CC}(2)}{2} + v_{AC}(2), \quad (20)$$

$$E(B) = -\frac{v_{AA}(1)}{2} c_A^2 - v_{BB}(1)c_B \left(c_A + \frac{c_B}{2} \right) - v_{AB}(1)c_A^2 - \frac{w}{8} \eta^2 - \frac{v_{CC}(2)}{2} + v_{BC}(2), \quad (21)$$

$$E(C) = -\frac{v_{AA}(1)}{2} c_A^2 - \frac{v_{BB}(1)}{2} c_B^2 + v_{AB}(1)c_A c_B + \frac{w}{8} \eta^2 + v_{AC}(1)c_A + v_{BC}(1)c_B - \frac{v_{CC}(2)}{2}. \quad (22)$$

Формулы (16) – (22) дают полное решение поставленной задачи, определяя зависимость коэффициентов взаимной растворимости от температуры, состава и параметра порядка.

Из формул (16) – (22) следует, что развитие дальнего порядка в системе приводит к существенному увеличению растворимостей; а также, что растворимости компонент подчиняются закону Аррениуса

$$\ln R(x) = \alpha(x) - \frac{zE(x)}{kT}, \quad (23)$$

где $x = A, B, C$. Величины $\alpha(x)$ в (23) равны

$$\alpha(A) = \frac{1}{e} \varphi(\eta) \sqrt{c_A^2 - \frac{\eta^2}{4}}, \quad \alpha(B) = \frac{1}{e} \varphi(\eta) \sqrt{c_B^2 - \frac{\eta^2}{4}}, \quad (24)$$

$$\alpha(C) = \frac{1}{e} \varphi(\eta) \left(\left(c_A^2 - \frac{\eta^2}{4} \right)^{c_A} + \left(c_B^2 - \frac{\eta^2}{4} \right)^{c_B} \right). \quad (25)$$

Типичные зависимости логарифмов растворимости компонент рассматриваемой системы от обратной температуры представлены на Рис. 1.

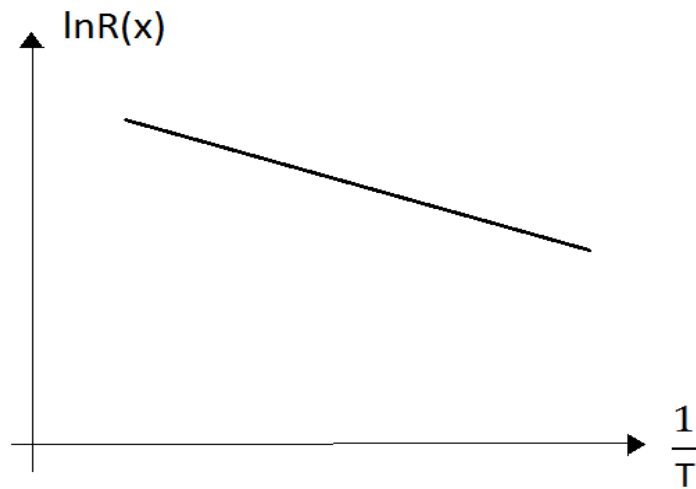


Рисунок 1 – Зависимости логарифмов растворимости компонент рассматриваемой системы от обратной температуры

Предельные случаи

Рассмотрим частный случай $C_A = 1$ ($C_B = 0$). Для коэффициентов взаимной растворимости при этом получим

$$R_C(A) = \frac{1}{e} \cdot e^{-\frac{z}{2kT}(v_{AA}(1)+v_{CC}(2)-2v_{AC}(2))}, R_A(C) = \frac{1}{e} \cdot e^{-\frac{z}{2kT}(v_{AA}(1)+v_{CC}(2)-2v_{AC}(1))}. \quad (26)$$

В этом случае $R_C(B) = 0$, так как в (17) предэкспоненциальный множитель (энтропийный фактор) в этом приближении обращается в ноль.

Обсуждение результатов. Заключение

Проведенное рассмотрение легко обобщается на случай, когда оба образца имеют гцк-решетку и когда один из них имеет оцк-структуру, а другой – гцк.

Расчеты в данной работе выполнены в рамках молекулярно – кинетической теории металлов, где энергии межатомных взаимодействий $v_{\alpha\beta}$ считаются параметрами, их выбор является довольно произвольным и приводит к весьма ненадежным количественным результатам [3]; именно поэтому мы не делаем никаких численных оценок, ограничиваясь качественными выводами.

В данной работе предлагается новый подход в теории растворимости кристаллов, отличающийся от использованного в предыдущих исследованиях [1, 3]. В нашем подходе наряду с растворимостью донора в растворителе, также рассматривается растворимость растворителя в доноре, т. е. исследуется эффект взаимной растворимости, в определенной мере аналогичный эффекту взаимной диффузии в металлах. К настоящему времени проведено детальное исследование взаимной диффузии в твердых телах [8]. Однако, насколько нам известно, взаимная растворимость в кристаллах экспериментально не изучалась. На наш взгляд, методом электрозондового рентгеноспектрального микроанализа можно было бы исследовать концентрации компонент системы в обоих образцах и их зависимость от развития дальнего порядка в системе. Было бы весьма интересно провести такие исследования, тем более, что они имеют и непосредственное прикладное значение.

Библиографический список

1. Смирнов А. А. Теория сплавов внедрения / А. А. Смирнов. – Москва : Наука, 1979. – 363 с.
2. Borodin K. I. The mutual solubility of the binary interstitial solutions / K. I. Borodin, V. A. Volkov // AIP Conference Proceedings. – 2018. – Vol. 2015, Is. 1. – P.

020012(1–4).

3. Смирнов А. А. Молекулярно-кинетическая теория металлов / А. А. Смирнов. – Москва : Наука, 1966. – 488 с.
4. Машаров С. И. К теории электросопротивления сплавов переходных металлов с непереходными / С. И. Машаров, Н. М. Рыбалко // Физика металлов и металловедение. – 1975. – Т. 40, № 2. – С. 236–244.
5. Волков В. А. Роль температурного перераспределения атомов внедрения в упорядочении бинарных сплавов замещения – внедрения с ОЦК решеткой / В. А. Волков, Г. С. Машаров, С. И. Машаров // Известия вузов. Физика. – 2006. – Т. 49, № 10. – С. 40–43.
6. Волков В. А. Влияние температурного перераспределения примесей внедрения по междоузлиям различных типов на равновесную концентрацию вакансий в сплавах замещения – внедрения с ОЦК решеткой / В. А. Волков, С. И. Машаров // Известия вузов. Физика. – 2007. – Т. 50, № 4. – С. 89–92.
7. Волков В. А. Растворимость атомов замещения в однородно деформированных твердых растворах внедрения с кубическими решетками / В. А. Волков, С. И. Машаров // Известия вузов. Физика. – 2011. – Т. 54, № 12. – С. 97–102.
8. Гуров К. П. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах / К. П. Гуров, Б. А. Карташкин, Ю. Э. Угасте. – Москва : Наука, 1981. – 350 с.